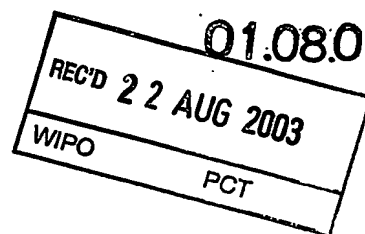


01.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月 9日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-233708
[ST. 10/C]: [JP2002-233708]

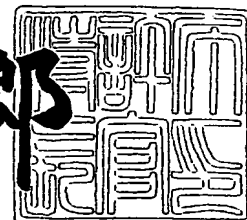
出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 154453

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/331
H01L 29/737

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

【氏名】 山田 永

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

【氏名】 福原 昇

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077540

【弁理士】

【氏名又は名称】 高野 昌俊

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 060336

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013944

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物半導体ウェーハの製造方法及び化合物半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化合物半導体基板上にサブコレクタ層、コレクタ層、ベース層、及びエミッタ層を（この順序で）MOCVD法を用いて気相成長させてHBT製造用の化合物半導体ウェーハを製造するための方法であって、

前記ベース層を、3族元素としてGa、Al、Inのうちの少なくとも一種を含み5族元素としてAsを含むp型化合物半導体薄膜層として、成長速度が5族ガス流量供給律速成長となる条件で成長させるようにしたことを特徴とする化合物半導体ウェーハの製造方法。

【請求項2】 V/III比を0.3～1.0の範囲内として前記ベース層を成長させるようにした請求項1記載の化合物半導体ウェーハの製造方法。

【請求項3】 前記ベース層のキャリア濃度の調整をハロゲン化メタンの流量で制御するようにした請求項1又は2記載の化合物半導体ウェーハの製造方法。

【請求項4】 前記ベース層のキャリア濃度の調整をCBrCl₃の流量で制御するようにした請求項1又は2記載の化合物半導体ウェーハの製造方法。

【請求項5】 化合物半導体基板上にサブコレクタ層、コレクタ層、ベース層及びエミッタ層が気相成長によりこの順序で薄膜結晶層として形成されて成る化合物半導体素子において、

前記ベース層の少数キャリアの寿命が200ps以上であることを特徴とする化合物半導体素子。

【請求項6】 化合物半導体基板上にサブコレクタ層、コレクタ層、ベース層及びエミッタ層が気相成長によりこの順序で薄膜結晶層として形成されて成るヘテロ接合バイポーラトランジスタを含む化合物半導体素子において、

前記ヘテロ接合バイポーラトランジスタの電流増幅率/ベースシート抵抗の割合が0.60以上であることを特徴とする化合物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヘテロ接合バイポーラトランジスタ（HBT）の製造のための化合物半導体ウェーハの製造方法及び化合物半導体素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ヘテロ接合バイポーラトランジスタ（HBT）は、エミッタ注入効率を高めるため、エミッタ層にベース層よりもバンドギャップの大きい物質を用いてエミッターベース接合をヘテロ接合としたバイポーラトランジスタであり、マイクロ波帯以上の周波数領域で使用する半導体素子として好適なため、次世代携帯電話用の半導体素子として期待されている。

【0003】

HBTの構造は、例えばGaAs系HBTの場合、一般的には半絶縁性GaAs基板上に有機金属熱分解法（MOCVD法）を用いて、 n^+ -GaAs層（サブコレクタ層）、 n -GaAs層（コレクタ層）、 p -GaAs層（ベース層）、 n -InGaP層（エミッタ層）、 n -GaAs層（サブエミッタ層）を次々に結晶成長させることにより、エミッターベース接合であるpn接合がヘテロ接合の構造となっている上述した層構造の薄膜結晶ウェーハを形成し、これを用いてHBTが製造されている。

【0004】

図7は、従来における一般的なGaAs系HBTの構造を模式的に示す図である。HBT100は、半絶縁性のGaAs基板101上に n^+ -GaAs層から成るサブコレクタ層102、 n -GaAs層から成るコレクタ層103、 p -GaAs層から成るベース層104、 n -InGaP層から成るエミッタ層105及び n^+ -GaAs層から成るサブエミッタ層106、 n^+ -InGaAs層から成るエミッタコンタクト層107がこの順序でMOCVD法等の適宜の気相成長法を用いて半導体薄膜結晶層として形成されており、サブコレクタ層102上にはコレクタ電極108が、ベース層104上にはベース電極109が、そしてエミッタコンタクト層107上にはエミッタ電極110がそれぞれ形成された構

造となっている。

【0005】

このように構成される HBT にあつては、その電流増幅率 β は、 $\beta = I_c / I_b = (I_n - I_r) / (I_p + I_s + I_r)$ で表される。ここで、 I_n はエミッタからベースへの電子注入電流、 I_p はベースからエミッタへの正孔注入電流、 I_s はエミッタ／ベース界面再結合電流、 I_r はベース内での再結合電流である。

【0006】

したがって、電流増幅率 β を大きくするには、上式より、ベース内での再結合電流である I_r を低減させる必要があることが判る。このベース内での再結合電流はベース層の結晶性に敏感であり、ベース層における結晶欠陥が多いとベース内での再結合電流が大きくなり、電流増幅率 β は低下してしまう。したがって、HBT の電流増幅率の特性を改善するにはそのベース層の結晶性を良好なものとする必要がある。

【0007】

このような目的を達成する従来技術の 1 つとして、特開平 3-110829 号公報には、化合物半導体薄膜の成長時の基板温度を 450～650℃、5 族原料と 3 族原料との供給モル比を 0.3～2.5 の範囲内で設定するようにした化合物半導体薄膜の製造方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

この提案された従来方法によると、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で制御できるとされているが、5 族原料と 3 族原料との供給モル比及び成長温度を決定するとキャリア濃度はこれらにより決定されてしまうのでキャリア濃度を所望の値に制御するのが難しいという問題点を有している。

【0009】

本発明の目的は、従来技術における上述の問題点を解決することができるようにした化合物半導体ウェーハの製造方法及び化合物半導体素子を提案することにある。

【0010】

本発明の目的は、外部からの不純物の添加によりキャリア濃度の制御が可能なようにして結晶性のよいベース層を形成することができる化合物半導体ウェーハの製造方法及び化合物半導体素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明においては、ベース層の成長条件を5族ガス流量供給律速成長となる条件とすることによりベース層の結晶性を向上させ、これにより電流増幅率の大幅改善を図るようにしたものである。 V/III 比を1.0～0.3の範囲内にすることにより5族ガス流量供給律速成長とすることができる。

【0012】

ここで、 V/III 比とは3-5族化合物半導体結晶成長時における5族原料と3族原料の供給量比である。一般に有機金属気相成長法においては、原料供給はガスボンベやバブラーからガスの状態で供給される。ガスボンベからのガスの供給量は供給ラインに設置されたマスフローコントローラーなどの流量制御装置によって制御され、(ボンベ内のガス濃度) × (ガス流量) が原料の実流量となる。バブラーからのガスの供給量はバブラーに流すキャリアガス供給ラインに設置されたマスフローコントローラーなどの流量制御装置によって制御され、(キャリアガス流量) × (バブラー内原料蒸気圧) / (バブラー内圧) が原料の実流量となる。これらの方式によって供給された原料実流量について5族原料と3族原料の供給量比をとったものを一般に V/III 比と称している。本明細書においても V/III 比という用語を上述の定義に従うものとして使用している。

【0013】

請求項1の発明によれば、化合物半導体基板上にサブコレクタ層、コレクタ層、ベース層、及びエミッタ層を(この順序で)MOCVD法を用いて気相成長させてHBT製造用の化合物半導体ウェーハを製造するための方法であって、前記ベース層を、3族元素としてGa、Al、Inのうちの少なくとも一種を含み5族元素としてAsを含むp型化合物半導体薄膜層として、成長速度が5族ガス流量供給律速成長となる条件で成長させるようにしたことを特徴とする化合物半導

体ウェーハの製造方法が提案される。

【0014】

ベース層の成長条件を上述の如く選ぶことにより成長したベース層の結晶性が良好なものとなり、ベース層内での再結合電流を小さくすることができ、HBTの電流増幅率を大きくすることができる。

【0015】

請求項2の発明によれば、請求項1の発明において、V/III 比を0.3～1.0の範囲内として前記ベース層を成長させるようにした化合物半導体ウェーハの製造方法が提案される。

【0016】

請求項3の発明によれば、請求項1又は2記載の発明において、前記ベース層のキャリア濃度の調整をハロゲン化メタンの流量で制御するようにした化合物半導体ウェーハの製造方法が提案される。

【0017】

請求項4の発明によれば、請求項1又は2記載の発明において、前記ベース層のキャリア濃度の調整を CBrCl_3 の流量で制御するようにした化合物半導体ウェーハの製造方法が提案される。

【0018】

請求項5の発明によれば、化合物半導体基板上にサブコレクタ層、コレクタ層、ベース層及びエミッタ層が気相成長によりこの順序で薄膜結晶層として形成されて成る化合物半導体素子において、前記ベース層の少数キャリアの寿命が200 psec以上であることを特徴とする化合物半導体素子が提案される。

【0019】

請求項6の発明によれば、化合物半導体基板上にサブコレクタ層、コレクタ層、ベース層及びエミッタ層が気相成長によりこの順序で薄膜結晶層として形成されて成るヘテロ接合バイポーラトランジスタを含む化合物半導体素子において、前記ヘテロ接合バイポーラトランジスタの電流増幅率/ベースシート抵抗の割合が0.60以上であることを特徴とする化合物半導体素子が提案される。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態の一例につき詳細に説明する。

【0021】

図1は、本発明の方法によって製造されたHBT用薄膜結晶ウェーハの一例を模式的に示す層構造図である。この薄膜結晶ウェーハはGaAs系HBTの製造に用いる化合物半導体ウェーハであり、図1に示した層構造の半導体ウェーハを本発明の方法により製造する場合の実施の形態の一例について説明する。したがって、本発明の方法を図1に示した構造の化合物半導体ウェーハの製造にのみ限定する趣旨ではない。

【0022】

図1に示した半導体ウェーハ1の構造は次の通りである。半導体ウェーハ1は、半絶縁性のGaAs化合物半導体結晶であるGaAs基板2上にMOCVD法を用いて複数の半導体薄膜結晶成長層を次々と積層させて構成されたものである。図1を参照して半導体ウェーハ1について説明すると、GaAs基板2は半絶縁性GaAs(001)層から成り、GaAs基板2上にi-GaAs層から成るバッファ層3が形成されている。

【0023】

次に、バッファ層3の上に形成されているHBT機能層4の構成について説明する。HBT機能層4は、バッファ層3の上に、サブコレクタ層41として働く n^+ -GaAs層及びコレクタ層42として働く n^- -GaAs層が、順次半導体エピタキシャル成長結晶層として所定の厚さに形成されている。そして、コレクタ層42の上にベース層43として働く p^+ -GaAs層が同じく半導体エピタキシャル成長結晶層として形成されており、ベース層43の上にはエミッタ層44として働く n -InGaP層が形成されている。そしてエミッタ層44の上には n^- -GaAs層がサブエミッタ層45として、 n^+ -GaAs層及び n^+ -InGaAs層がエミッタコンタクト層46、47として形成されている。

【0024】

上述した各層をMOCVD法によるエピタキシャル成長半導体薄膜結晶層として形成するための方法について詳しく説明する。

【0025】

図2には、図1に示した半導体ウェーハ1をMOCVD法により製造するのに使用される気相成長半導体製造装置10の要部が概略的に示されている。気相成長半導体製造装置10は、図示しない原料供給系統からの原料ガスが原料供給ライン11を介して供給される反応器12を備え、反応器12内にはGaAs基板2を載せて加熱するためのサセプタ13が設けられている。本実施の形態では、サセプタ13は多角柱体でその表面にはGaAs基板2が複数枚取り付けられており、サセプタ13は回転装置14によって回転できる公知の構成となっている。符号15で示されるのはサセプタ13を高周波誘導加熱するためのコイルである。コイル15に加熱用電源16から加熱用の電流を流すことによりGaAs基板2を所要の成長温度に加熱することができる。この加熱により、原料供給ライン11を介してバッファ層3内に供給される原料ガスがGaAs基板2上で熱分解し、GaAs基板2上に所望の半導体薄膜結晶を気相成長させることができるようになっている。使用済みのガスは排気ポート12Aより外部に排出され、排ガス処理装置へ送られる。

【0026】

反応器12内のサセプタ13上にGaAs基板2を載せた後、キャリアガスとして水素を用い、原料としてアルシン、トリメチルガリウム(TMG)を用い、650℃でGaAsをバッファ層3として約500nm成長させる。しかる後、バッファ層3上にサブコレクタ層41、コレクタ層42を成長温度620℃の条件で成長させる。

【0027】

そして、コレクタ層42の上には、3族原料としてトリメチルガリウム(TM_G)を用い、5族原料としてアルシン(A_sH₃)を用い、p型化のドーパントとしてCBrCl₃を用い、620℃の成長温度でベース層43を成長させる。ここで、ベース層43の成長時に5族ガス流量供給律速成長となるようV/III比を1.0~0.3の範囲内としてベース層43を成長させる。V/III比が1.0より大きい場合には成長速度が3族ガス流量供給律速成長であり、V/III比が1.0以下の場合には5族ガス流量供給律速成長となって、成長速度が低下

する。

【0028】

図3には、3族ガス流量を一定にし5族ガス流量を変化させたV/III比と成長速度(a. u.)との関係が示されており、この図には上記で説明したことが示されている。V/III比が1.0より大きい領域では、成長速度が3族ガス流量で決定されるため成長速度が一定である。V/III比が1.0より小さい領域では、成長速度が5族ガス流量で決定されるが、5族ガス流量はV/III比が小さくなるに従って減少するため、V/III比が小さくなるに従って成長速度が低下する。なお、V/III比が0.3より小さくなると結晶の平坦性が悪化してしまう。したがって、V/III比を0.3より小さくすることは非現実的であり、以上の理由により、V/III比は1.0～0.3の範囲内の適宜の値とするのが好ましい。

【0029】

このようにしてベース層43を成長させた後、ベース層43の上に、エミッタ層44、サブエミッタ層45を620℃の成長温度で成長させ、サブエミッタ層45の上にエミッタコンタクト層46、47を形成する。

【0030】

半導体ウェーハ1は、HBTを構成するベース層43を、上述の如く、5族ガス流量供給律速成長となるよう、V/III比を1.0～0.3の範囲内として成長させたので、ベース層43の結晶性は極めて良好なものとなり、これによりベース層内での再結合電流を小さくすることができ、HBTの電流増幅率の大幅改善を図ることができる。

【0031】

上記実施の形態では、3族原料としてTMG、すなわちGaを用いたが、この他、Al、Inを用いることができる。Ga、Al、Inは単独に用いてもよいが、これらのうちのいくつかを併用することもできる。また、5族原料としてはAsほか、Asを含む適宜の5族原料を用いてベース層43の成長を行ってもよい。

【0032】

そして、ドーパントとして CBrCl_3 を用い、炭素 (C) をドーブしてベース層 43 を p 型としているので、ベース層 43 の成長時における CBrCl_3 の流量を適宜に調整することにより炭素 (C) のドーブ量を加減し、これによりベース層 43 のキャリア濃度を成長条件とは独立して調節できる。

【0033】

成長温度 620°C で、V/III 比を 0.9、0.7 とした場合、図 4 に示すように、ドーパントである CBrCl_3 を 10°C とし、 CBrCl_3 バブラーに供給するキャリアガスの流量 (sccm) を調節することにより、キャリア濃度を $1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} \sim 1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の範囲で独立して制御できることが分かる。また、温度を 620°C 以外とした場合も同様である。

【0034】

なお、ベース層 43 におけるキャリア濃度の制御は、 CBrCl_3 の流量調節のほか、成長時にハロゲン化メタンを流し、この流量を制御することにより同様に行うことができる。ハロゲン化メタンとしては、上記以外に、例えば CBr_4 、 CBr_3Cl 、 CBr_2Cl_2 、 CCl_4 などを用いることができる。

【0035】

このようにして、図 1 に示す層構成の半導体ウェーハ 1 を製造し、この半導体ウェーハ 1 を用いて HBT を製造すれば、ベース層 43 の結晶性が向上するので、電流増幅率の大きな増幅素子を作ることができる。この場合、ベース層 43 の少数キャリアの寿命は 200ps 以上であることが望まれる。また、電流増幅率/ベースシート抵抗の割合は 0.60 以上であることが好ましい。

【0036】

【実施例】

図 1 に示した構造の半導体ウェーハを製造し、これにより得られた半導体ウェーハを用いて HBT 素子を次のように製作した。エミッタサイズは $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ である。ここでは、コレクタ電流を $1 \text{kA}/\text{cm}^2$ 流したときのコレクタ電流/ベース電流を電流増幅率 β とする。

【0037】

時間分解 PL 測定は、HBT 構造ではベース層の膜厚が薄いため測定できない

。そこで、HBTベース層作製条件と同条件でp-GaAsの薄膜を $1\mu\text{m}$ 積層した試料で測定を実施した。

【0038】

(実施例1)

ベース層43の成長条件を、成長温度が 620°C で、3族原料としてトリメチルガリウム(TMG)を用い、5族原料としてアルシン(AsH_3)を用い、p型化のドーパントとして CBrCl_3 を用い、V/III比を0.9とした。上記成長条件の下で、ドーパントであるCのドーパ量を調節してベース層43のキャリア濃度を $3.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ とした。このときのHBT素子の電流増幅率 β を測定したところ180であった。また、電流増幅率 β /ベースシート抵抗 BR_s の割合を測定したところ0.60であった。

【0039】

(実施例2)

V/III比を0.7とした以外は実施例1と全く同一の条件でHBT素子を製作し、電流増幅率 β を測定したところ215であった。ベース層43における少数キャリアの寿命を測定したところ、 230psec であった。電流増幅率 β /ベースシート抵抗 BR_s の割合を測定したところ0.70であった。

【0040】

(比較例)

V/III比を1.0以上の1.3、3.3、25として実施例1と同一の成長条件で比較のためのHBT素子を製作した。

V/III比が1.0以上では、電流増幅率 β はいずれも150であった。また、電流増幅率 β /ベースシート抵抗 BR_s の割合を測定したところ0.50であった。V/III比が25の場合の少数キャリアの寿命を測定したところ、 160psec であった。

【0041】

図5及び図6にこれらの測定結果を示す。V/III比が1.0以下のV族ガス供給律速度の成長条件では、ベース層が欠陥の少結晶品質が良いため、少数キャリアの寿命が長くなった。この結果、 β が向上したものと考えられる。

【0042】

実施例 1、2 及び比較例における、 V/III 比、電流増幅率 β / ベースシート抵抗 $B R s$ の値、及び少数キャリアの寿命 τ の値はそれぞれ下記に示す通りであった。

	V/III 比	$\beta / B R s$	τ (ps)
比較例	2.5	0.50	160
実施例 1	0.9	0.60	200
実施例 2	0.7	0.70	230

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば、上述の如く、ベース層の成長条件を 5 族ガス流量供給律速成長となる条件とすることによりベース層の結晶性を向上させることができ、少数キャリアの寿命を長くすることができると共に、電流増幅率 / ベースシート抵抗の割合を高い値とし、これにより電流増幅率の大幅改善を図ることができる。さらに、ベース層のキャリア濃度を成長条件とは独立して制御することができるので、キャリア濃度を所望の値に制御するのが容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の方法によって製造された HBT 用薄膜結晶ウェーハの一例を模式的に示す層構造図。

【図 2】

図 1 に示した半導体ウェーハを製造するのに使用される気相成長半導体製造装置の要部を概略的に示す図。

【図 3】

V/III 比と成長速度との関係を示す図。

【図 4】

$CBrCl_3$ の流量とキャリア濃度との間の関係を示すグラフ。

【図 5】

ベース層における V/III 比と電流増幅率との間の関係を示すグラフ。

【図6】

本発明による電流増幅率とベース抵抗との間の関係を従来例の場合と比較して示すグラフ。

【図7】

従来における一般的なGaAs系HBTの層構造を模式的に示す図。

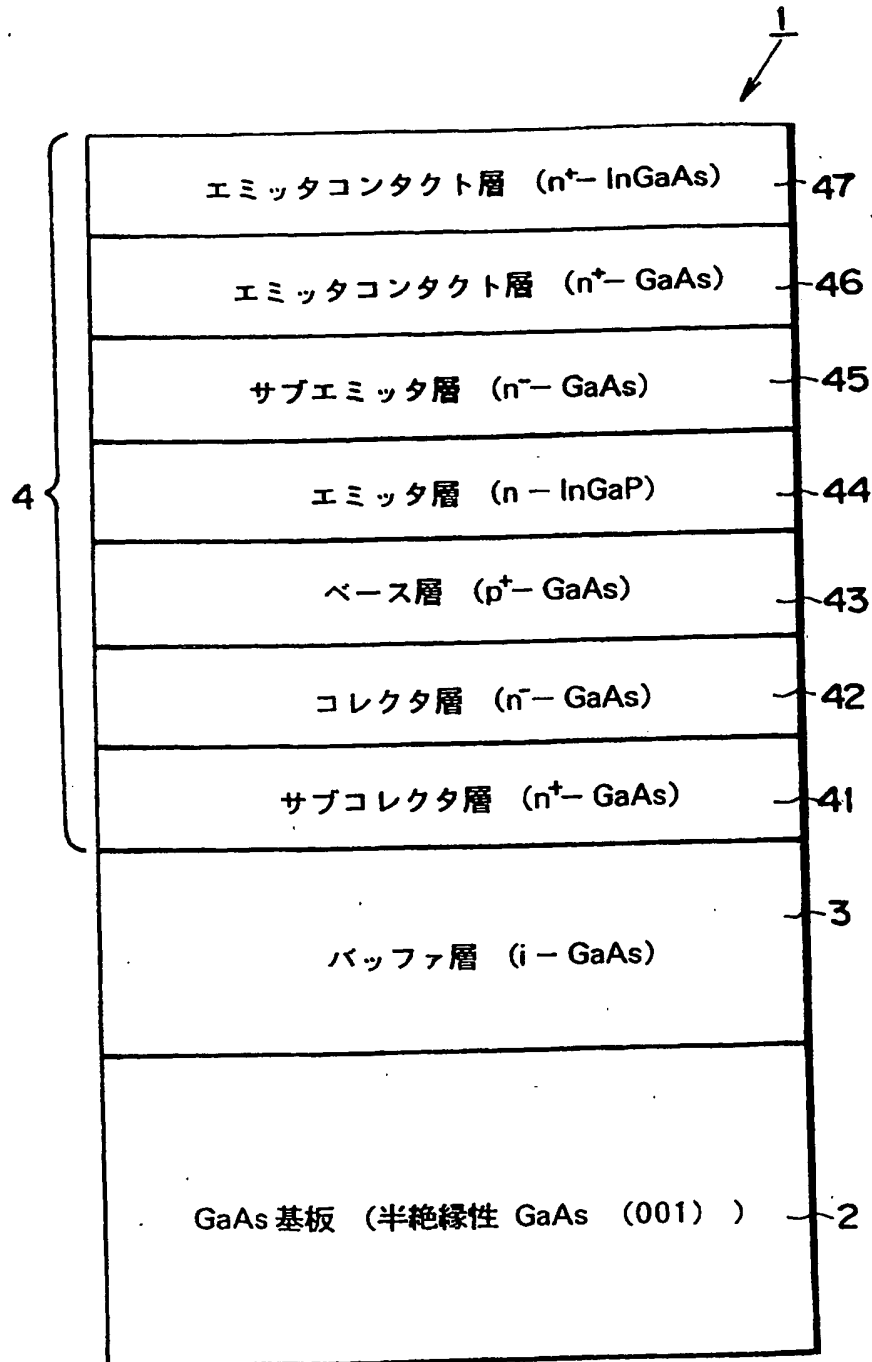
【符号の説明】

- 1 半導体ウェーハ
- 2 GaAs基板
- 3 バッファ層
- 4 HBT機能層
- 10 気相成長半導体製造装置
- 41 サブコレクタ層
- 42 コレクタ層
- 43 ベース層
- 44 エミッタ層
- 45 サブエミッタ層
- 46、47 エミッタコンタクト層

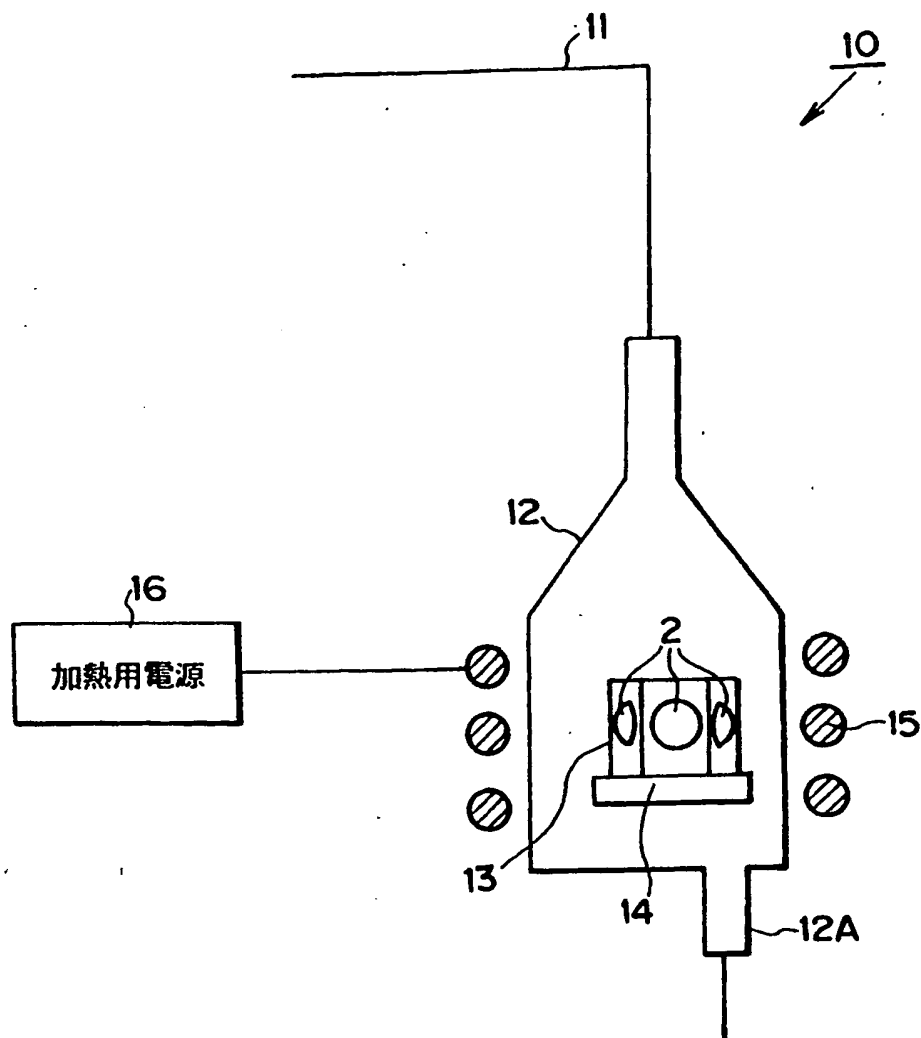
【書類名】

図面

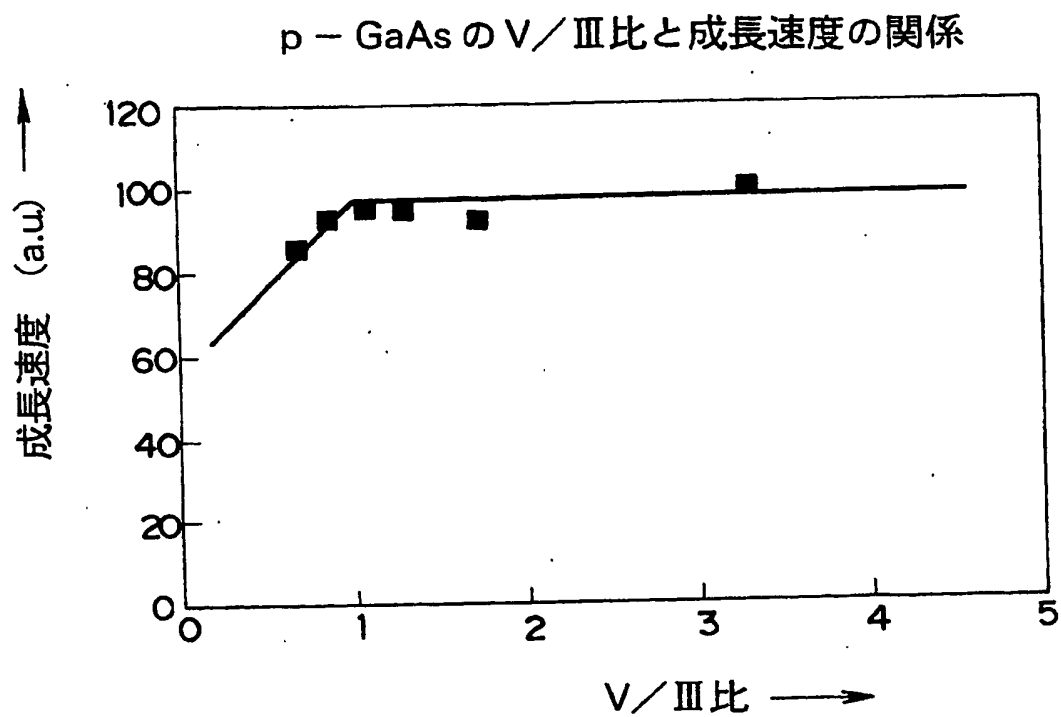
【図 1】



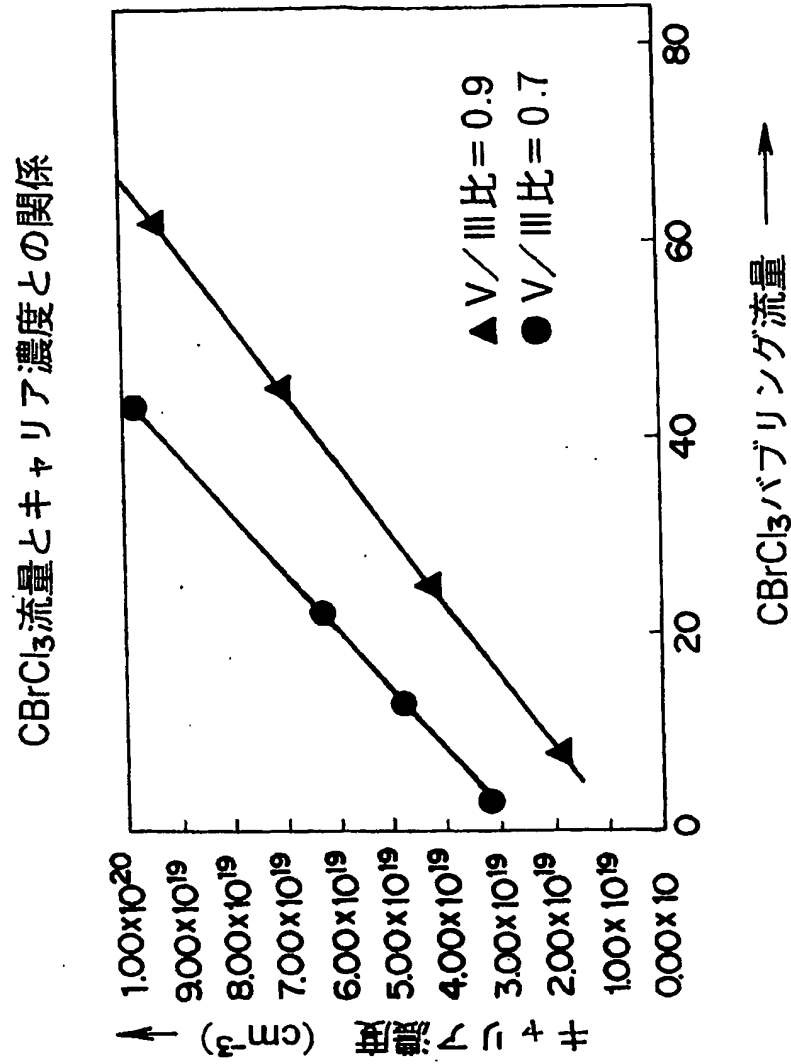
【図 2】



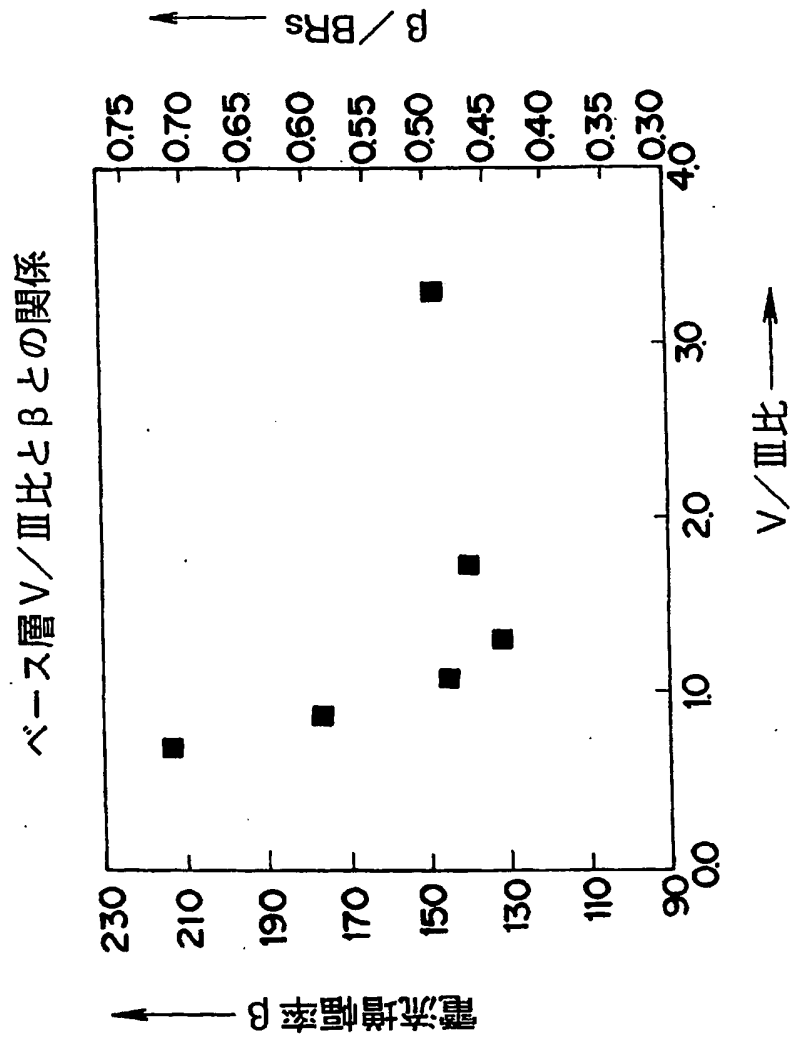
【図 3】



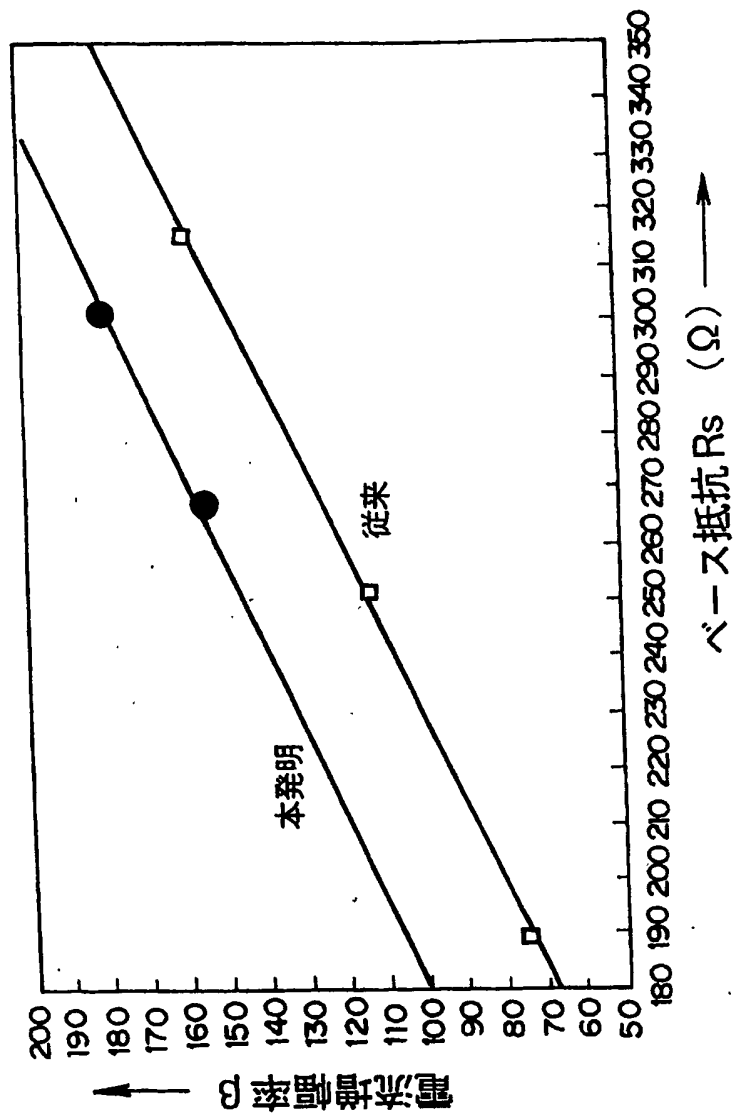
【図 4】



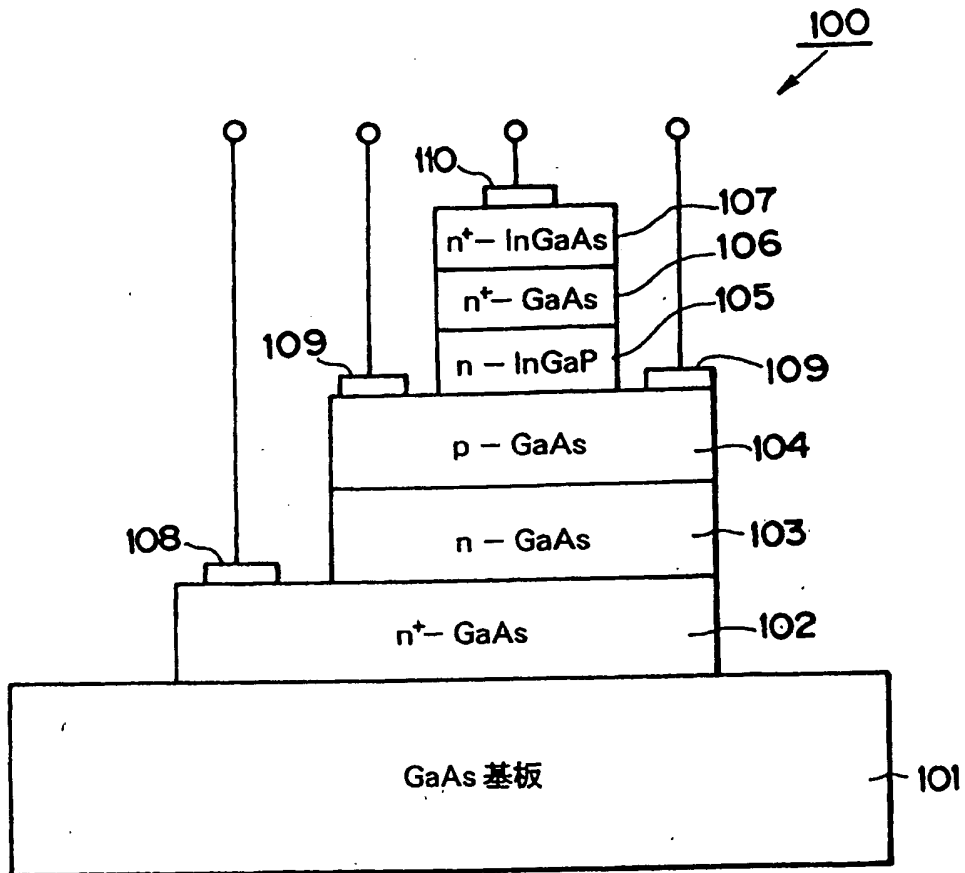
【図 5】



【図 6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キャリア濃度の制御が可能のようにして結晶性のよいベース層を形成すること。

【解決手段】 ベース層 43 の成長条件を V/III 比を 1.0 ~ 0.3 の範囲内にすることにより 5 族ガス流量供給律速成長となる条件とし、成長したベース層 43 の結晶性を向上させ、これにより電流増幅率 β の大幅改善を図るようにした。成長時に 5 族原料と 3 族原料との供給に加えて流す CBrCl_3 の流量を制御してベース層 43 のキャリア濃度を調整するようにした。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-233708

受付番号

50201194516

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成14年 8月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 8月 9日

次頁無

特願2002-233708

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月28日

新規登録

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友化学工業株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

2003年 5月 8日

名称変更

住所変更

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友化学工業株式会社